

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОН–КОФФИНИТ ПО ДАННЫМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Д. А. Замятин, Ю. В. Шапова, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

Введение. Синтетические матрицы на основе циркона ($ZrSiO_4$) рассматриваются как перспективный материал вейст-форм для утилизации радиоактивных элементов (в частности, плутония [12, 14]); природный циркон является минералом-геохронометром, концентратом изоморфных примесных элементов, в том числе радиоактивных U и Th, с ортосиликатами последних он образует твердые растворы [17].

Структура и термодинамические свойства твердых растворов в системе циркон–коффинит ($Zr_{1-x}U_x$) SiO_4 исследованы мало, однако они являются критически важными для прогнозирования стабильности смешанного кристалла, в частности, его поверхностной реакционной способности и химической устойчивости по отношению к воде. Обзор немногочисленных экспериментальных исследований [12, 13, 15, 22, 23, 25, 29] свойств этих твердых растворов дан в работе [21]; во всех работах указывается на существование широкой области несмешиваемости циркона и коффинита даже при высоких температурах (область растворимости $USiO_4$ в цирконе <10 мол. % при 900°C [29]) и делается вывод о неидеальном характере этих твердых растворов. Термодинамические свойства подобных неидеальных систем определяются существованием локальных (микроскопических) напряжений, возникающих при замещениях катионов [6, 19, 26]. Большое различие (19%) ионных радиусов катионов Zr^{4+} и U^{4+} (соответственно, 0.84 и 1.00 Å по Шеннону) должно приводить к локальным напряжениям в структуре и определять энергию смешивания и другие термодинамические характеристики твердого раствора [10, 11].

Теоретическое моделирование структуры и термодинамических свойств твердых растворов циркон–коффинит – актуальная материаловедческая задача; ранее структурные особенности твердых растворов в данной системе детально не исследовались. Результаты важны как для прогнозирования устойчивости вейст-форм, так и для анализа замкнутости U–Pb-системы в природном минерале цирконе при геохронометрических построениях. Детальная информация о структуре и свойствах твердых растворов может быть получена с помощью полуэмпирического структурного моделирования методом атомных парных потенциалов [18]; как показано авторами из МГУ на примере бинарных и тройных систем

с ионно-ковалентным типом связи (см., например, [2, 3]), подобные расчеты дают удовлетворительное согласие расчета и эксперимента для оксидных и силикатных твердых растворов.

Цель работы – моделирование структуры и термодинамических свойств твердых растворов циркон–коффинит методом атомных парных потенциалов.

Методика расчета. Равновесные структуры минералов и твердых растворов получены моделированием в рамках программы GULP [18]; последняя основана на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнедействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях. При записи суммарной энергии межатомных взаимодействий кулоновские потенциалы притяжения–отталкивания ионов

$$V_{ij}^{st}(r_{ij}) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{r_{ij}}$$
 суммируются по всему

кристаллу с использованием метода Эвальда [8]. Короткодействующие взаимодействия моделируются потенциалом Букингема

$$V_{ij}^{kop}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$$
 и ограничиваются

радиусом $R_{max} = 6 \div 12$ Å. Для имитации эффектов ковалентности связей Si–O (в частности, для учета их направленности) применен трехчастичный угловой деформационный потенциал

$$V_{ijk}^{mpex}(r) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2$$
, а также потенциал Морзе

$V = D \{ [1 - \exp(-a(r - r_0))]^2 - 1 \}$. Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов (табл. 1), определены подгонкой значений расчетных структурных и физических характеристик крайних компонентов твердых растворов – циркона и коффинита – к соответствующим экспериментальным данным (табл. 2). Заметим, что расчеты проводились в приближении одинаковых численных параметров потенциалов кремнекислородной подрешетки (Букингемовского для пар атомов Si–O и O–O и трехчастичного O–Si–O) для всех составов твердых растворов, что вызывало определенные трудности их корректного выбора. Заряды ионов циркония, урана, кремния и кислорода были взяты из наших неэмпирических квантовохимиче-

Таблица 1. Рассчитанные параметры межатомных потенциалов

Потенциал Букингема	Атом 1	Атом 2	A, эВ	ρ , Å	C, eV*Å ⁶	R min, Å	R max, Å
$V_{ij}^{kop}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$	Si	O	301	0.318	0	0	8
	Zr	O	1139.9	0.315	0	0	8
	U	O	1638.3	0.319	0	0	8
	O	O	4048.394	0.27047	0	0	8
Потенциал Морзе	Атом 1	Атом 2	D, эВ	a, Å ⁻²	r ₀ , Å	R min, Å	R max, Å
$V=D\{[1-\exp(-a(r-r_0))]^2-1\}$	Zr	Si	1.45	1.85	2.5	0	8
	U	Si	0.83	1.85	2.3	0	8
Трехчастичный потенциал	Атом 1	Атом 2	Атом 2	k _B , эВ·рад ⁻²	Θ°	R min, Å	R max, Å
$V_{ijk}^{mpex}(r) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2$	Si (P)	O1	O2	1.09724	109.47	0	1.9
						0	(Si-O) 3.5 (O-O)

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные характеристики циркона и коффинита

Параметры	Циркон			Коффинит		
	Эксп.**	Расчет	Разн.***, %	Эксп.	Расчет	Разн., %
a, Å	6.607	6.6132	0.09	6.995	7.0706	1.08
c, Å	5.982	6.0109	0.48	6.263	6.329	1.05
Объем V, Å ³	261.12	262.89	0.68	306.45	316.41	3.25
Плотность г/см ³	4.6–4.7	4.63	–	5.1–7.2	6.93	–
Расстояние Me*–Si, Å	2.991	3.0055	0.48	3.132	3.1645	1.04
Расстояние Me–O ^c , Å	2.1304	2.1331	0.13	2.3194	2.3543	1.50
Расстояние Me–O ^e , Å	2.2698	2.371	4.46	2.5127	2.4897	–0.92
Расстояние Si–O, Å	1.6223	1.5808	–2.56	1.5823	1.6091	1.69
Расстояние O–O _i , Å	2.4301 (1)	2.4755 (1)	–1.87 (1)	2.5182 (1)	2.5022 (1)	–0.64 (1)
(кол-во различных атомов O _i)	2.4945 (1)	2.6742	7.20	2.9482	2.9122	–1.22
	2.752 (2)	2.6327	–4.34	2.616	2.6883	2.76
	2.8426 (4)	2.8408	–0.06	3.308	3.0474	–7.88
	3.071 (2)	3.1048	1.10	3.391	3.4258	1.03
Энергия решетки, эВ	–	–192.39	–	–	–182.45	–
Упругие свойства, гПа						
C ₁₁	4.230	4.898	0.16		3.777	
C ₃₃	4.900	5.891	0.20		4.460	
C ₄₄	1.130	1.197	0.06		0.975	
C ₆₆	0.485	0.722	0.49		0.286	
C ₁₂	0.703	0.690	0.02		0.238	
C ₁₃	1.490	1.491	0.00		1.046	
Диэлектр. постоянная	8.3–9.0	10.51		–	7.10	–

Примечания: * – Me = Zr,U; ** – параметры структуры по данным [24]; физические свойства по данным [27]; *** – относительная разность экспериментальных и расчетных параметров.

ских расчетов циркона и изоморфной примеси урана в нем [5].

В отсутствие каких-либо экспериментальных данных о наличии/отсутствии эффектов упорядочения в распределении катионов твердых растворов циркон–коффинит в первом приближении моделировали полностью композиционно-неупорядоченные растворы. Для создания неупорядоченного размещения катионов урана по циркониевым позициям использовали специальную программу BINAR [2]; расчеты проводились для расширенной ячейки (“сверхячейки”) циркона (Zr,U)₆₄Si₆₄O₂₅₆ размером 2 × 2 × 4. В основе алгоритма программы BINAR лежит анализ степени неупорядоченности множества случайных конфигураций, полученных “вбрасыванием” атомов урана

на в катионную подрешетку циркона с использованием генератора случайных чисел, и отбраковка конфигураций, несоответствующих критерию неупорядоченности. В качестве такого критерия используется величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона χ²). В результате определяется конфигурация твердого раствора, в наибольшей степени соответствующая неупорядоченному размещению катионов по позициям. Минимизация энергии решетки с использованием программы GULP производилась далее путем варьирования координат всех ионов генерированной как описано выше сверхячейки.

Результаты. Локальная структура и свойства крайних членов твердого раствора – циркона и коффинита. Известно, что конечные члены твердого раствора – минералы циркон и коффинит – изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4_1/amd$; катионы занимают позиции $4\ 2m$, кислород – позиции m [16]. Изолированные тетраэдры SiO_4 (несколько вытянутые вдоль оси c) имеют общие ребра (вдоль оси c) и общие вершины (вдоль направлений a, b) с додекаэдрами MeO_8 ; в последних имеется 4 укороченных (“compressed”) связи $Me-O_c$ и 4 удлиненных (“elongated”) связи $Me-O_a$; атомы кислорода имеют тройную координацию (Me, Me, Si).

Использование потенциалов взаимодействия с приведенными в табл. 1 численными значениями параметров позволило достичь удовлетворительного согласия экспериментальных и расчетных структурных и других физических характеристик циркона и коффинита (табл. 2). Для обоих крайних компонентов экспериментальные значения параметров решетки a, b, c воспроизводятся с точностью порядка 1%. Рассчитанные значения расстояний катион–кислород отклоняются от экспериментальных данных [24]: в коффините – не более, чем на 1.7% (расстояния O–O – на 7–8%); в цирконе – расстояния Zr–O^c, Zr–Si, Si–O – не более, чем на 2.6%, расстояние Zr–O^a – на 4.5% (т.е. циркониевый додекаэдр оказывается вытянутым вдоль оси c). Таким образом, при хорошем предсказании значений постоянных решетки, величин большинства длин связей катион–кислород, а также объема катион–кислородных полиэдров, в расчетах наблюдается некоторое искажение формы полиэдров, связанное с подвижностью кислородной подрешетки и высокой чувствительностью позиций кислородных атомов к параметрам межатомных взаимодействий [4, 7]. Рассчитанные макроскопические свойства удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (см. табл. 2). В целом следует считать использованную модель удовлетворительной для предсказания структуры и свойств циркона и коффинита, что позволяет перейти к моделированию их твердых растворов.

Структура неупорядоченных твердых растворов состава $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$. Концентрационные зависимости отклонений $\Delta f = f_{расчет} - f_{add}$ рассчитанных значений параметров $f_{расчет}$ ($f_{расчет}$ – постоянные решетки a, b, c , мольный объем V , плотность d) от аддитивной зависимости от состава твердого раствора $f_{add} = f_1 \cdot (1-x) + f_2 \cdot x$ (x – мольная доля $USiO_4$, f_1 и f_2 – значения параметров для циркона и коффинита) приведены на рис. 1. Отметим, что расчеты были выполнены для всех составов, в том числе для области несмешиваемости, так что часть данных соответствует не реальным, а гипотетическим твердым растворам. Расчеты предсказывают неаддитивную зависимость всех рассчитанных параме-

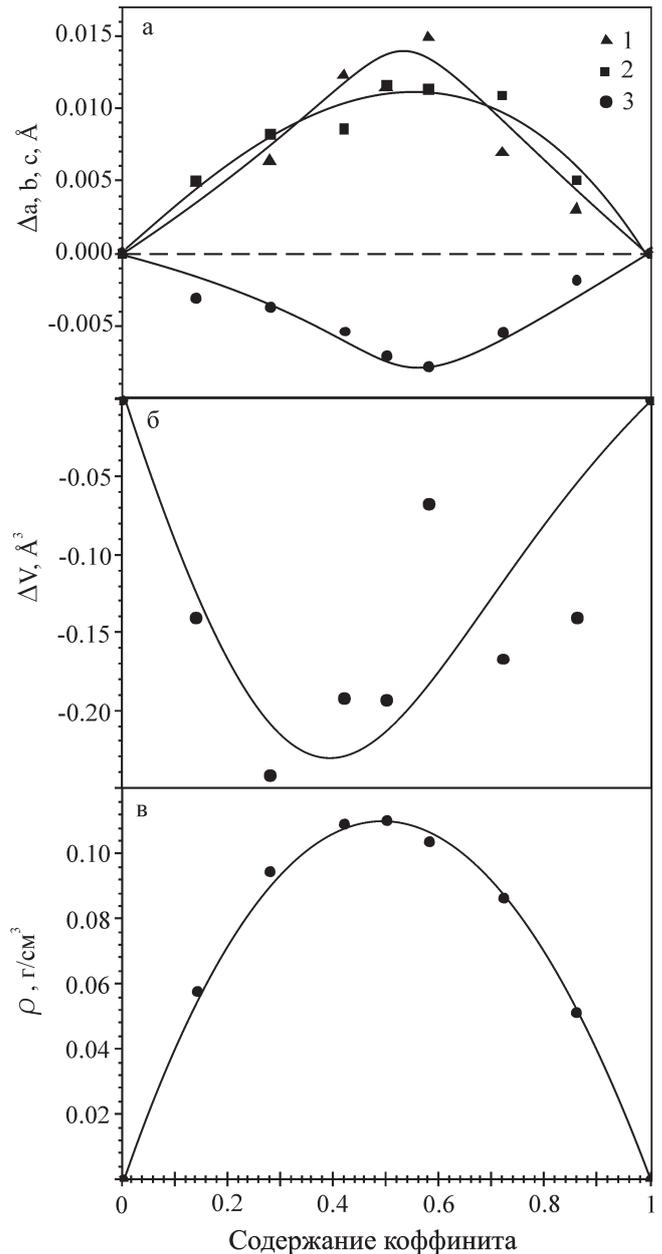


Рис. 1. Концентрационные зависимости отклонений $\Delta f = f_{расчет} - f_{add}$ рассчитанных значений параметров $f_{расчет}$ от аддитивной зависимости от состава твердого раствора $f_{add} = f_1 \cdot (1-x) + f_2 \cdot x$ (x – мольная доля $USiO_4$, f_1 и f_2 – значения параметров для циркона и коффинита): а – постоянные решетки a (1), b (2), c (3); б – мольный объем V ; в – плотность ρ .

тров от состава. Из рис. 1, а видно, что для постоянных **а(б) наблюдаются положительные, для постоянной с – отрицательные отклонения от аддитивной функции (правило Вегарда).** Этот результат указывает на наличие анизотропии структурных деформаций в смешанном кристалле: в направлениях **а(б)** увеличение размеров элементарной ячейки оказывается выше, а в направлении **с** – ниже, чем мож-

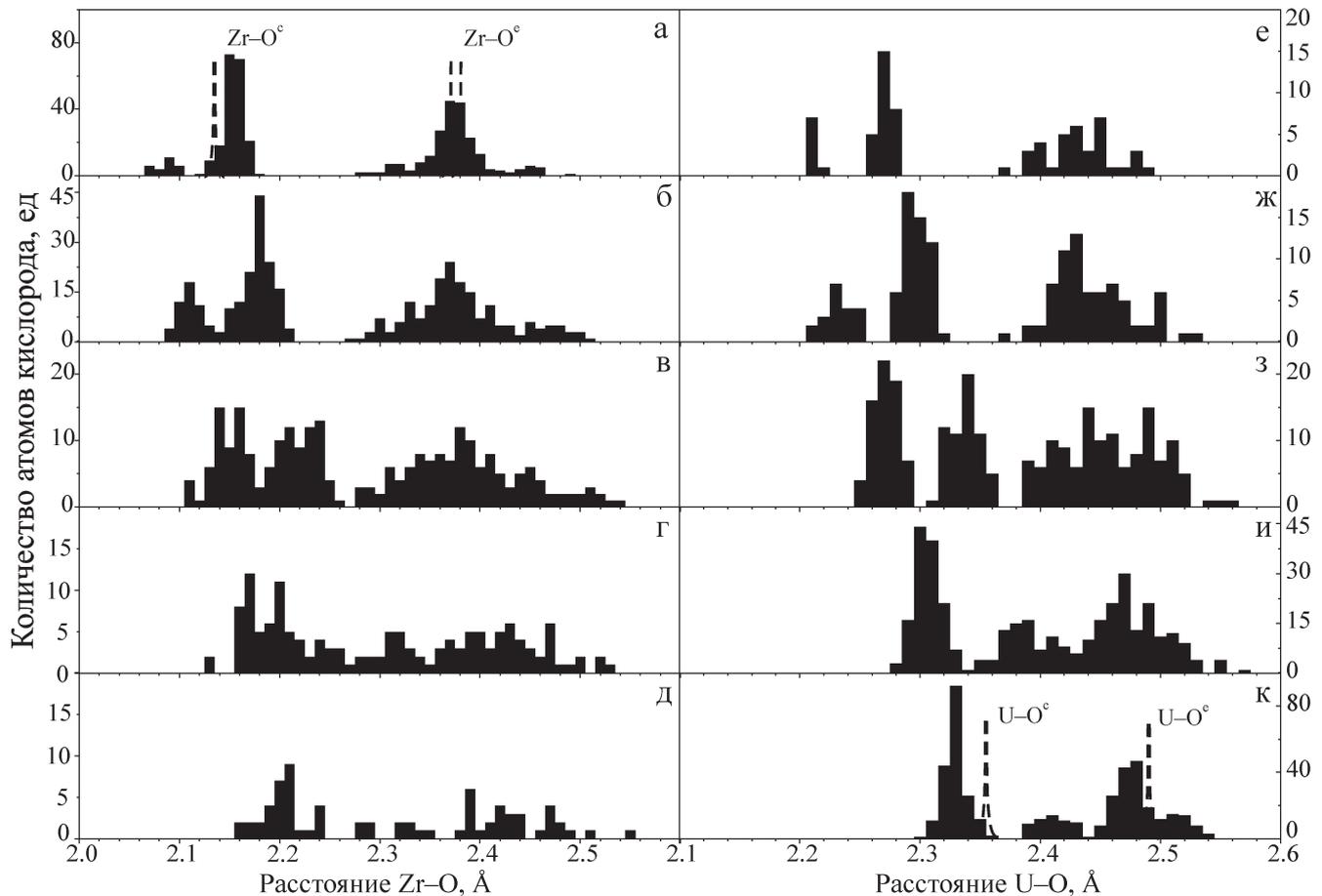


Рис. 2. Рассчитанные гистограммы количества атомов кислорода, расположенных на определенных расстояниях от катионов Zr (а-д) и U (е-к) в сверхячейках состава $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$. $x = 0.14$ (а, е), 0.28 (б, ж), 0.50 (в, з), 0.72 (г, и) и 0.86 (д, к); пунктир – длины связей катион-кислород в коффините и цирконе.

но было бы ожидать с учетом роста среднего размера катионов в додекаэдрических позициях при замещениях $U \rightarrow Zr$. Данный результат может быть объяснен анизотропией сочленения полиэдров SiO_4 и ZrO_8 в структуре циркона (общими вершинами в направлениях **a(b)** и **общими ребрами в направлении с**), приводящей к повышенной деформируемости, облегченной перестраиваемости структуры в направлениях **a(b)** по сравнению с направлением **с**. Аналогичный вывод об анизотропии локальных деформаций сделан в работе [21] на основании анализа величин экспериментальных уширений полос рамановских спектров, соответствующих модам колебаний различной симметрии (в частности, в данной работе показано, что решеточные моды E_g , соответствующие движению SiO_4 тетраэдров и катионов в плоскости (**ab**), **уширяются при образовании из циркона твердых растворов $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ сильнее, чем решеточные моды B_{1g} , соответствующие решеточным колебаниям вдоль оси с**). **Полученный результат согласуется и с известным фактом анизотропного (преимущественного в направлениях **a,b**) уменьшения постоянных решетки циркона при отжиге радиационных повреждений его структуры [20, 28].**

Из рис. 1б, в видно, что для системы циркон-коффинит характерно отрицательное отклонение мольного объема ΔV и положительное отклонение плотности $\Delta \rho$ от аддитивной зависимости от состава (правило Ретгерса); в классической теории твердых растворов такое поведение связывается с наличием значительных взаимодействий замещающих друг друга катионов и возможным образованием сверхструктур [1]. Весьма вероятно, что взаимодействия U и Zr соседних додекаэдров действительно характерны для твердого раствора $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$; это предположение может быть сделано на основании результатов нашего расчета электронного строения примеси урана в цирконе [5], свидетельствующего о заметных отличиях электронного строения атомов кислорода $O(Zr, U, Si)$, присутствующих в твердом растворе, по сравнению с атомами кислорода $O(Zr, Zr, Si)$ в цирконе. В то же время необходимо подчеркнуть, что в данной работе факт взаимодействия катионов в явном виде не учитывался (т.е. не вводилась какая-либо зависимость параметров потенциалов от состава твердого раствора); кроме того, в использованном приближении сознательно игнорировались возможные эффекты

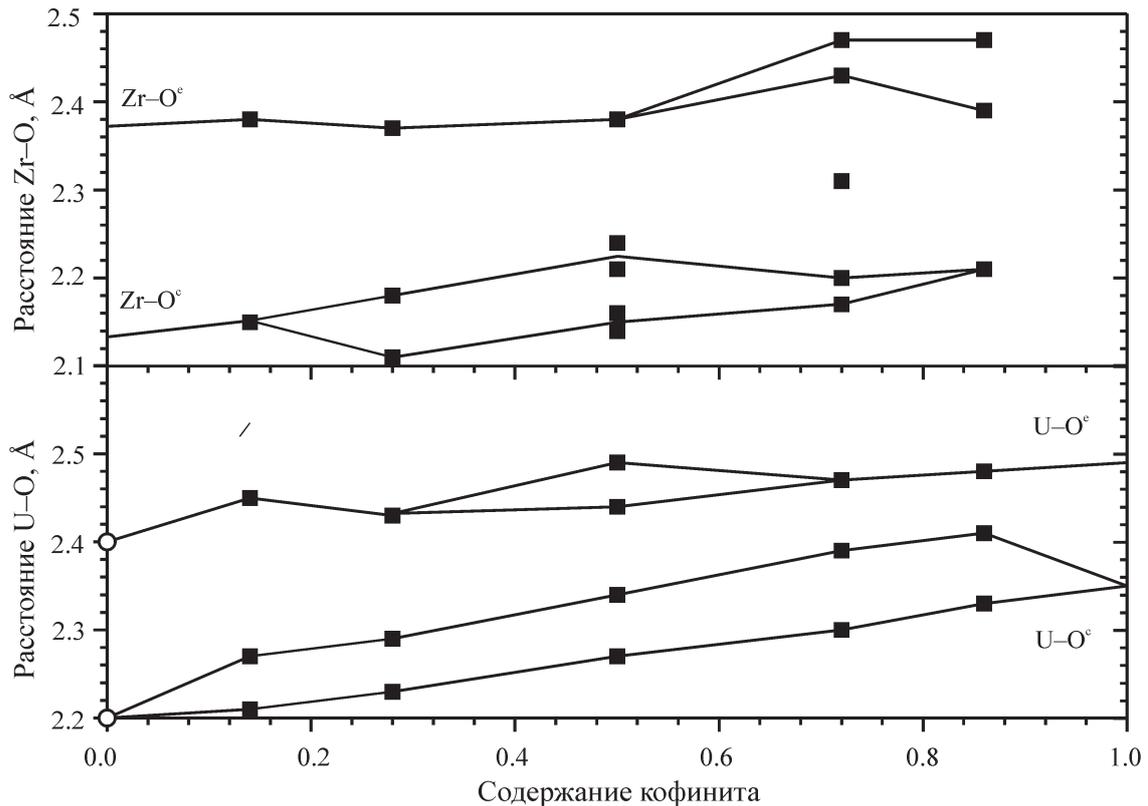


Рис. 3. Концентрационные зависимости наиболее вероятных межатомных расстояний катион–кислород в твердых растворах $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$.

упорядочения (образования сверхструктур). В связи с этим следует считать полученную закономерность для ΔV и Δp следствием геометрических особенностей структуры циркона, приводящих к его анизотропному деформированию при замещениях $Zr \rightarrow U$.

Локальная структура кислородной подрешетки твердых растворов проиллюстрирована на рис. 2, где представлены рассчитанные гистограммы количества атомов кислорода, расположенных на определенных расстояниях от катионов Zr и U ; гистограммы представляют собой функции распределения (ФР) расстояний катион–кислород $Zr(U)-O$ в сверхячейках состава $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$, $x = 0.14; 0.28; 0.50; 0.72$ и 0.86 . Видно, что формирование твердого раствора коффинита в цирконе приводит к существенному искажению структуры кислородных додекаэдров как катиона-хозяина (Zr), так и катиона замещения (U). В кристалле циркона с небольшим содержанием коффинита ($x = 0.14$, рис. 1а) положения основных максимумов ФР катиона-хозяина $Zr-O^c$ (2.15 \AA) и $Zr-O^e$ (2.37 \AA) близки к рассчитанным значениям расстояний (2.13 и 2.37 \AA) в бездефектном кристаллическом цирконе. Кроме основных пиков (они обозначены далее $(Zr-O^c)_1$ и $(Zr-O^e)_1$), на ФР твердого раствора присутствуют дополнительные максимумы, соответствующие связям $(Zr-O^c)_2$ уменьшенной длины 2.09 \AA и свя-

зям $Zr-O^e$ уменьшенной $(Zr-O^e)_2 = 2.31 \text{ \AA}$ и увеличенной $(Zr-O^e)_3 = 2.45 \text{ \AA}$ длины (значения длин связей указаны для состава $x = 0.14$). Максимумы ФР катиона замещения также “расщеплены” на несколько пиков и наблюдаются при 2.21 и 2.27 \AA для $U-O^c$ и 2.40 , 2.43 и 2.45 \AA – для $U-O^e$ (при $x = 0.14$). С ростом параметра x пики на ФР, соответствующие межатомным расстояниям $Zr-O$, смещаются в область больших расстояний, а пики, соответствующие $U-O$, – в область меньших расстояний.

Концентрационные зависимости межатомных расстояний катион–кислород в системе циркон–коффинит приведены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что концентрационное поведение длин связей $Zr-O^c$ и $Zr-O^e$ различно. При $x < 0.5$ длины связей $(Zr-O^c)_1$ и $(Zr-O^e)_2$ увеличиваются, в то время как длины связей $(Zr-O^e)_{1,2,3}$ практически не изменяются; длина связи $(Zr-O^c)_1$ остается равной своему значению в цирконе. Этот результат указывает на анизотропную деформацию цирконий–кислородных додекаэдров в данной области составов и соответствует факту анизотропного расширения решетки с ростом параметра x . Для гипотетических составов с $x > 0.5$ изменения $Zr-O^c$ практически не фиксируются, в то время как среднее значение $Zr-O^e$ увеличивается; при этом наблюдается значительный разброс длин связей $Zr-O^e$, указывающий на сильное структурное раупорядочение.

ФР длин связей U–O в твердом растворе также “расщепляются” на два и более максимумов для связей U–O^c и U–O^e, соответственно. В отличие от концентрационного поведения Zr–O, длины связей U–O^c увеличиваются с ростом параметра x почти линейно во всей области составов. Указанной почти линейной зависимости соответствует и длина связи U–O^c = 2.198, полученная для состава $x \approx 0$, моделированием одиночного примесного иона урана в цирконе [9]. Изменение (рост с ростом x) длины связи U–O^c более выражен в области составов $x > 0.5$. Как и в случае цирконий-кислородной подрешетки, релаксация укороченной связи додекаэдра U–O^c более значительна, чем удлиненной связи U–O^e.

Для установления причин “расщепления” ФР длин связей твердого раствора проанализированы изменения ближнего порядка, сопровождающие встраивание U → Zr одиночного примесного атома урана в циркон. Как показано нами ранее [9], для додекаэдра UO₈ в цирконе U–O^c = 2.198, U–O^e = 2.401; при замещениях происходит существенное искажение структуры соседних додекаэдров ZrO₈, связанных с додекаэдром UO₈ общими ребрами в направлениях a,b: длины связей в них составляют Zr–O^c = (2.114; 2.170; 2.170; 2.138 Å) и Zr–O^e = (2.285; 2.342; 2.298; 2.310 Å). При этом происходит некоторая деформация соседних тетраэдров SiO₄, а также укорочение длин связей Zr–O^c в додекаэдрах ZrO₈, связанных с UO₈ через тетраэдры SiO₄ в направлении оси с, до 2.284 Å. Приведенные данные показывают, что “расщепление” пиков ФР длин связей катион-кислород связано с взаимным влиянием катионов: с появлением атомов U в цирконе укороченные связи (Zr–O^c)₂ и удлиненные связи (Zr–O^e)₃ возникают за счет деформации связанных с UO₈ общими ребрами додекаэдров ZrO₈; укороченные связи (Zr–O^c)₂ обусловлены взаимодействиями катионов в цепях через тетраэдры SiO₄. Можно предполагать, что “расщепление” пиков ФР длин связей U–O^c обусловлены аналогичными эффектами взаимного деформирования катион-кислородных додекаэдров. Различия в концентрационном поведении длин связей Zr–O и U–O обусловлены, вероятно, различным знаком деформации додекаэдров при образовании твердого раствора – растяжением в первом случае и сжатием во втором.

Помимо деформации катион-кислородных додекаэдров, расчеты предсказывают небольшое увеличение размеров тетраэдров SiO₄ при переходе от циркона к коффеиниту. Этот результат согласуется с выводами работы [21] о росте средней длины связи Si–O с ростом содержания урана в цирконе, сделанными на основании обнаруженного красного сдвига частот валентных колебаний Si–O в твердых растворах.

Отметим, что полученные нами результаты позволяют, в принципе, решать важные для спектро-

скопии вопросы оценки степени структурной неупорядоченности твердых растворов – характеристики, определяющей неоднородное уширение спектральных параметров смешанного кристалла. Моделирование смешанных кристаллов мы проводили в приближении композиционной неупорядоченности, однако, вследствие различий структурной релаксации компонент раствора, степень структурной (геометрической) неупорядоченности может изменяться при варьировании состава. Расчет среднеквадратичных смещений атомов кислорода из положений равновесия в сверхъячейке твердого раствора (т.е. от их средневзвешенных положений в смешанном кристалле) и определение таким образом величины, близкой по физическому смыслу к статическому фактору Дебая-Уоллера, могут быть использованы в качестве полезного критерия степени структурной неупорядоченности твердого раствора в зависимости от его состава.

Термодинамические свойства твердых растворов (Zr_{1-x},U_x)SiO₄. Расчет термодинамических характеристик твердых растворов проводили в соответствии с представлениями [6, 7]; подобные расчеты основаны на записи уравнения равновесного состояния системы, соответствующего минимуму ее свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала):

$$G = H - TS = U + PV - TS, \quad (1)$$

где H – энтальпия (теплота) образования, U – внутренняя энергия или энергия атомизации системы, S – энтропия, T – температура). Из уравнения (1) видно, что внутренняя энергия системы вносит в свободную энергию Гиббса положительный вклад, а энтропийное слагаемое TS – отрицательный вклад; отсюда, в частности, очевидно, что энтропийный вклад всегда способствует взаимному растворению за счет роста энтропии с увеличением беспорядка в системе; кроме того, с ростом температуры взаимная растворимость компонентов увеличивается.

С учетом аддитивного характера термодинамических функций (ТФ) уравнение (1) может быть переписано для функций смешения твердых растворов (разностей ТФ твердого раствора и ТФ механической смеси компонент):

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = \Delta U_{см} + P\Delta V - T\Delta S_{см}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{см}$, $\Delta U_{см}$ и $\Delta S_{см}$ – энтальпия, энергия и энтропия смешения;

$$\Delta G_{см} = G(x) - x_1G_1 - x_2G_2, \quad (3)$$

$$\Delta H_{см} = H(x) - x_1H_1 - x_2H_2, \quad (4)$$

$$\Delta U_{см} = U(x) - x_1U_1 - x_2U_2, \quad (5)$$

где x_1 , x_2 – мольные доли компонент раствора, H_1 , H_2 , U_1 , U_2 – энтальпии и энергии образования чистых компонент раствора, $H(x)$ и $U(x)$ – энергия и энтальпия образования твердого раствора. Отметим, что энтальпия смешения $\Delta H_{см}$ отлична от нуля только для неидеальных (реальных) растворов, к которым относится и рассматриваемая система

$(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ (для идеальных растворов, по определению, $\Delta H_{см} = 0$, изменение объема при смешении $\Delta V = 0$, энтропия смешения выражается той же формулой, что и для идеальных газов). С учетом того факта, что при обычных давлениях величиной работы против давления $P\Delta V$ при изменении объема можно пренебречь, энтальпия смешения может быть рассчитана по приближенной формуле:

$$\Delta H_{см} \approx \Delta U_{см} = U(x) - U_1x_1 - U_2x_2. \quad (6)$$

Энтропия твердого раствора может быть рассчитана по формуле

$$\Delta S_{см} = S_{конф} + \Delta S_{кол}, \quad (7)$$

где $\Delta S_{кол} = S_{кол}(x) - S_1x_1 - S_2x_2$ – колебательная энтропия смешения, $S_{конф} = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ – конфигурационная энтропия раствора.

Уравнения (2), (6), (7) позволяют определить термодинамические функции смешения $\Delta H_{см}$ и $\Delta G_{см}$ во всем диапазоне составов и температур с использованием рассчитанных по программе GULP величин $U(x)$, $S_{кол}(x)$ для твердых растворов и U_1 , U_2 , S_1 , S_2 для чистых компонентов (циркона и коффинита). Кроме того, на основе рассчитанной энтальпии смешения может быть рассчитан параметр взаимодействия компонентов раствора:

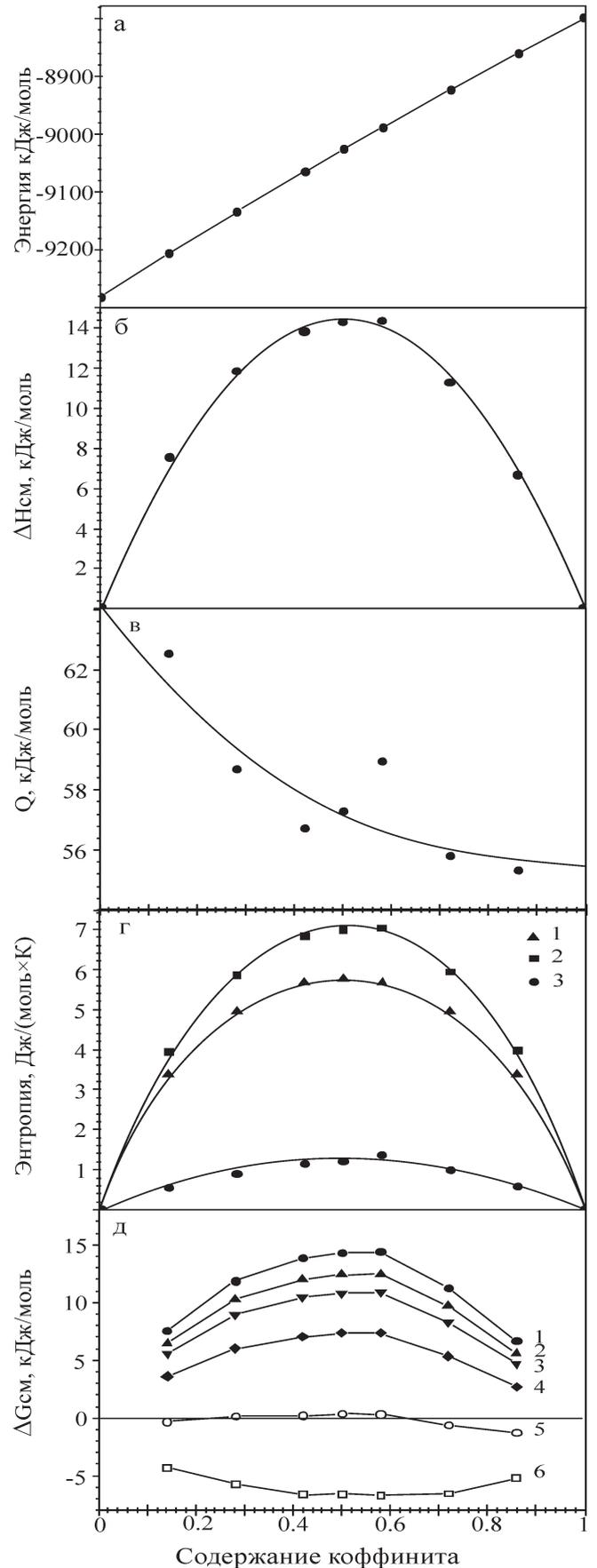
$$Q = \Delta H_{см} / (x_1 x_2); \quad (8)$$

чем больше величина параметра взаимодействия, тем меньше взаимная растворимость компонентов; если параметр взаимодействия не зависит от состава твердого раствора, то раствор называют регулярным, и критическая температура распада такого раствора может быть оценена как $T = Q/4$ (Q – кал/моль); если Q зависит от состава, то раствор является субрегулярным, и величина Q определяется локальными деформациями структуры, в свою очередь зависящими от относительных размеров катионов.

Концентрационные зависимости ТФ приведены на рис. 4. Видно, что внутренняя энергия системы растет с ростом концентрации коффинита (рис. 4а). Энтальпия образования твердого раствора в области промежуточных составов имеет высокие значения (рис. 4б), превышающие экспериментальные значения $\Delta H_{см}$ для большинства силикатов; этот факт указывает на низкую взаимную растворимость циркона и коффинита. Параметр взаимодействия зависит от состава (рис. 4в); таким образом, твердые растворы $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ являются субрегулярными. Вычисленные с учетом энтропий-

Рис. 4. Концентрационные зависимости рассчитанных (на формульную единицу) термодинамических характеристик твердых растворов $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$.

а – энергия образования решетки U ; б – энтальпия смешения $\Delta H_{см}$; в – параметр взаимодействия Q ; г – энтропия (конфигурационная $S_{конф}$ (1), смешения $\Delta S_{см}$ (2), колебательная $\Delta S_{кол}$ (3)); д – энергия смешения Гиббса при $T = 0$ К (1), 273 К (2), 500 К (3), 1000 К (4), 2000 К (5), 3000 К (6).



ного вклада (рис. 4г) значения $\Delta G_{см}$ при различных температурах (рис. 4д), в принципе, позволяют определить критические условия смесимости (по равенству нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения по составу); видно, что в области составов $x > 0.14$ перегибы на кривых $\Delta G_{см}$ (соответствующие равенству нулю второй производной) фиксируются только при температурах $\sim 2000^\circ\text{C}$, что практически соответствует отсутствию смесимости в системе. Для более детального анализа смесимости в системе при $x < 0.14$ необходимы специальные расчеты структуры и свойств твердых растворов с малым содержанием урана. Таким образом, в рамках использованного приближения о композиционной неупорядоченности твердых растворов расчеты предсказывают отсутствие смесимости в системе $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ в области составов $x > 0.14$.

Выводы. Предложен и обоснован согласованный набор параметров межатомных потенциалов взаимодействия атомов Zr, U, Si и O для расчетов структуры и свойств твердых растворов системы циркон–коффинит, промоделирована структура чистых компонентов и гипотетических твердых растворов $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ во всей области составов в предположении их композиционной неупорядоченности, выполнен анализ локальной структуры и термодинамических характеристик. Композиционно-неупорядоченные твердые растворы циркон–коффинит не подчиняются правилам Вегарда и Ретгерса. Обнаружено анизотропное (преимущественно в направлениях а,с) расширение структуры смешанного кристалла $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ с ростом параметра x , которое обусловлено повышенной деформируемостью додекаэдрических связей $Zr(U)-O^\circ$ по сравнению с $Zr(U)-O^\circ$. Установлено наличие дублетного распределения связей $Zr(U)-O^\circ$ и широкого (три и более неявно выраженных максимумов) распределения связей $Zr(U)-O^\circ$ по длинам в твердом растворе; разброс длин связей $Zr-O^\circ$ выше, чем связей $U-O^\circ$. Наличие нескольких пиков на функциях распределения катион-кислородных связей по длине связаны с эффектами взаимного деформирования додекаэдров ZrO_8 и UO_8 . Средняя локальная структура додекаэдров зависит от параметра x ; с ростом x при $x < 0.5$ длина связей $Zr-O^\circ$ увеличивается, а длина связей $Zr-O^\circ$ практически не изменяется; при $x > 0.5$ средняя длина связи $Zr-O^\circ$ начинает расти. Расчеты предсказывают также небольшое увеличение размеров тетраэдров SiO_4 при переходе от циркона к коффиниту. Полученные результаты дают принципиальную возможность количественной оценки степени структурной (геометрической) неупорядоченности композиционно неупорядоченного твердого раствора в зависимости от его состава. Расчеты термодинамических характеристик твердых растворов предсказывают отсутствие смесимости в системе $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ в области составов $x > 0.14$.

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН № 14 “Научные основы рационального природопользования” и № 20 “Создание и совершенствование методов химического анализа”, а также в рамках междисциплинарной интеграционной программе УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов” при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00097а и 09-05-00513-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
2. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С. 9–18.
3. Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С. Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности бинарных оксидных твердых растворов замещения системы корунд–эсколаит–гематит // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 802–810.
4. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе // Спектроскопия и кристаллохимия минералов: Мат-лы междунар. конф. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 122–126.
5. Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Электронное строение примесного центра урана в цирконе // ЖСХ. 2008. Т. 49. № 2. С. 215–220.
6. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987. 275 с.
7. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
8. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.
9. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Спектроскопические исследования и компьютерное моделирование радиационного разупорядочения и рекристаллизации циркона // Геология Урала и сопредельных территорий: сб. научн. тр. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 285–309.
10. Ballaran B.T., Carpenter M.A. Line broadening and enthalpy: Some empirical calibrations of solid solution behaviour from IR spectra // Phase Trans. 2003. V. 6. P.137–154.
11. Ballaran B.T., Carpenter M.A., Geiger C.A., Koziol A.M. Local structural heterogeneity in garnet solid solutions // Phys. Chem. Minerals. 1999. V. 26. P. 554–569.
12. Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. V. 412. P. 33–39.
13. Burakov B.E., Hanchar J.M., Zamoryanskaya M.V., Garbuzov V.M., Zirlin V.A. Synthesis and investigation of Pu-doped single crystal zircon, $(Zr,Pu)SiO_4$ // Radio-

- chim. Ada. 2002. V. 89. P. 1–3.
14. *Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J.* Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. P. 243–246.
 15. *Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R.* Radiation effects in zircon // In: *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P.387–425.
 16. *Finch R.J., Hanchar J.M.* Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 1–25.
 17. *Forster H.J.* Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite // *Lithos*. 2006. V. 88, I. 1–4, P. 35–55.
 18. *Gale J.D.* GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93(4) P. 629–637.
 19. *Ganguly J., Cheng W., O'Neill H.S.C.* Syntheses, volume, and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: Implications for stability and mixing properties // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 841–893.
 20. *Geisler T.* Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process // *Phys. Chem. Minerals*. 2002. V. 29. P. 420–429.
 21. *Geisler T., Burakov B.E., Zirlin V., Nikolaeva L., Pöml P.* A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava” // *European Journal of Mineralogy*. 2005. V. 17 P. 883–894.
 22. *Hanchar J.M., Burakov B.E., Anderson E.B., Zamo-ryanskaya M.V.* Investigation of single crystal zircon, (Zr,Pu)SiO₄, doped with ²³⁸Pu and ²³⁹Pu // In R.J. Finch and D.B. Bullen (Eds.): *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2003. V. 757. P. 215–225.
 23. *Hanchar J.M., Burakov B.E., Zamozyanskaya M.V., Garbuzov V.M., Kitsay A.A., Zirlin V.A.* Investigation of Pu incorporated into zircon single crystal. In J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne and L. Browning (Eds.): *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004. V. 824. P. 225–229.
 24. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
 25. *Mumpton F.A., Roy R.* Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1961. V. 21. P. 217–238.
 26. *Newton R.C., Wood B.J.* Volume behavior of silicate solid solutions // *Am. Mineral.* 1980 V. 65. P. 733–745.
 27. *Ozkan H.* Effect of nuclear radiation on the elastic moduli of **zircon** // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. P. 4772–4779.
 28. *Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C.* Localized defects in radiation-damaged zircon // *Acta Cryst.* 2000. V. 56. P. 947–952.
 29. *Ushakov S.V., Gong W., Yagovkina M.M., Helean K.B., Lutze W., Ewing R.C.* Solid solutions of Ce, U, and Th in zircon // *Ceram. Trans.* 1999. V. 93. P. 357–363.
 30. *Weber W.J.* Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2000. V. 166-167, P. 98–106.